

# Probeklausur

## Thermodynamik II

**Universität:** Technische Universität Berlin  
**Kurs/Modul:** Thermodynamik II  
**Bearbeitungszeit:** 120 Minuten  
**Erstellungsdatum:** September 6, 2025



Zielorientierte Lerninhalte, kostenlos!  
Entdecke zugeschnittene Materialien für deine Kurse:

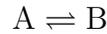
<https://study.AllWeCanLearn.com>

Thermodynamik II

**Bearbeitungszeit: 120 Minuten.**

**Aufgabe 1.**

(a) Bestimmen Sie die Gleichgewichtskonstante der Reaktion



bei der gegebenen Standard-Gibbs-Energieänderung  $\Delta G_{298}^{\circ} = -5.0 \text{ kJ mol}^{-1}$  und Temperatur  $T = 298 \text{ K}$ . Verwenden Sie die Beziehung

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G^{\circ}}{RT}\right),$$

mit  $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ . Geben Sie den numerischen Wert von  $K$  an.

(b) Gegeben seien die Anfangskonzentrationen

$$[A]_0 = 2.0 \text{ mol L}^{-1}, \quad [B]_0 = 0.0 \text{ mol L}^{-1}.$$

Der Reaktionsfortschritt  $\xi$  sei so definiert, dass

$$[A] = [A]_0 - \xi, \quad [B] = \xi.$$

Schreiben Sie die Gleichung für das Gleichgewicht in Abhängigkeit von  $\xi$  und  $K$  und zeigen Sie, wie  $\xi$  bestimmt wird.

(c) Diskutieren Sie qualitativ, wie sich das Gleichgewicht verschiebt, wenn die Temperatur erhöht wird, vorausgesetzt,  $\Delta H^{\circ}$  ist positiv bzw. negativ. Formulieren Sie dies anhand der van't Hoff-Gleichung

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^{\circ}}{RT^2}.$$

(d) Erklären Sie kurz den Zusammenhang zwischen der Gleichgewichtskonstante  $K$  und der Konzentration der Reaktionspartner, wenn sich die Temperaturexklusion ändert.

**Aufgabe 2.**

(a) In einem binären System liegt zwei Phasen- $\alpha$  und  $-\beta$  vor. Die Phasen zusammensetzungen seien

$$x^\alpha = (x_A^\alpha, x_B^\alpha) = (0.70, 0.30), \quad x^\beta = (x_A^\beta, x_B^\beta) = (0.20, 0.80).$$

Die Gesamtzusammensetzung sei

$$z = (z_A, z_B) = (0.50, 0.50).$$

Bestimmen Sie den Phasenanteil  $f_\alpha$  und  $f_\beta = 1 - f_\alpha$  durch eine Massenbilanz

$$z_i = f_\alpha x_i^\alpha + (1 - f_\alpha) x_i^\beta, \quad i \in \{A, B\}.$$

(b) Gegeben sei die Gesamtmenge der Mischung  $N_{\text{tot}} = 10.0$  mol. Berechnen Sie die Stoffmengen in jeder Phase:

$$n_\alpha = f_\alpha N_{\text{tot}}, \quad n_\beta = (1 - f_\alpha) N_{\text{tot}}.$$

(c) Berechnen Sie die Stoffmengen der Komponenten in jeder Phase:

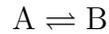
$$n_A^\alpha = f_\alpha N_{\text{tot}} x_A^\alpha, \quad n_B^\alpha = f_\alpha N_{\text{tot}} x_B^\alpha,$$

und entsprechend für Phase  $\beta$ .

(d) Diskutieren Sie grob, unter welchen Bedingungen sich eine dritte Phase bilden könnte, und welche Hinweise dies auf das Gleichgewichtssystem gibt.

**Aufgabe 3.**

(a) Eine Reaktion



liegt bei einer bestimmten Temperatur vor. Gegeben sei die Standard-Gibbs-Energieänderung  $\Delta G_{298}^{\circ} = -20 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Bestimmen Sie die Gleichgewichtskonstante  $K$  bei  $T = 298 \text{ K}$  (unter Annahme idealer Gasatmosphäre).

(b) Beginnen wir mit den Anfangskonzentrationen

$$[A]_0 = 2.0 \text{ mol L}^{-1}, \quad [B]_0 = 0.0 \text{ mol L}^{-1}.$$

Setzen Sie für den Fortpflanzungsgrad  $\xi$  ( $\text{mol L}^{-1}$ ) die Konzentrationen

$$[A] = 2 - \xi, \quad [B] = \xi$$

und formulieren Sie die Gleichgewichtsbedingung in Abhängigkeit von  $\xi$  anhand  $K = \frac{[B]}{[A]}$ .

(c) Diskutieren Sie qualitativ, wie sich das Gleichgewicht verschiebt, wenn die Temperatur erhöht wird, vorausgesetzt, dass  $\Delta G^{\circ}$  sich entsprechend ändert.

(d) Erläutern Sie kurz den Zusammenhang zwischen der Gleichgewichtskonstante  $K$  und der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsenthalpie  $\Delta H$  nach der van't Hoff-Gleichung.

**Aufgabe 4.**

(a) In einer idealen Gasgemischung gilt für jedes Komponenten-System der chemische Potential

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln y_i,$$

wobei  $y_i$  die molare Mischungsfraction ist. Formulieren Sie diese Beziehung für die beiden Komponenten  $A$  und  $B$ .

(b) Gegeben seien  $T = 298 \text{ K}$ ,  $y_A = 0.65$ ,  $y_B = 0.35$ . Drücken Sie die Abweichungen der chemischen Potentiale

$$\Delta\mu_A = \mu_A - \mu_A^\circ(T), \quad \Delta\mu_B = \mu_B - \mu_B^\circ(T)$$

in Form von  $\Delta\mu_i = RT \ln y_i$  aus. Geben Sie die jeweiligen Ausdrücke an.

(c) Betrachten Sie eine Reaktion  $A \rightleftharpoons B$  in dieser Mischung und verwenden Sie das Kriterium

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q,$$

mit Reaktionsquotienten  $Q = \frac{a_B}{a_A}$  (Aktivitäten, approximiert durch Mischungsfractionen  $y_i$ ). Diskutieren Sie grob, in welche Richtung die Reaktion spontan verläuft, wenn  $\Delta G^\circ < 0$  und  $Q$  größer bzw. kleiner als  $K$  ist.

(d) Kommentieren Sie abschließend den praktischen Nutzen der relationsbasierten Beschreibung von Gleichgewichtszuständen in mehrkomponenten-gasförmigen Systemen.

# Lösungen

**Bearbeitungszeit: 120 Minuten.**

**Aufgabe 1.**

(a) *Lösung:* Die Gleichgewichtskonstante folgt aus

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right).$$

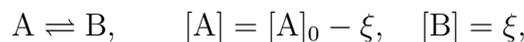
Mit  $\Delta G_{298}^\circ = -5.0 \text{ kJ mol}^{-1} = -5000 \text{ J mol}^{-1}$ ,  $T = 298 \text{ K}$  und  $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  ergibt sich

$$-\frac{\Delta G^\circ}{RT} = -\frac{-5000}{(8.314)(298)} = \frac{5000}{2477.172} \approx 2.019.$$

Daraus folgt

$$K \approx \exp(2.019) \approx 7.5.$$

(b) *Lösung:* Für die gegebene Reaktion



gilt am Gleichgewicht

$$K = \frac{[B]}{[A]} = \frac{\xi}{[A]_0 - \xi} = \frac{\xi}{2.0 - \xi}.$$

Nach Umformung

$$\xi = \frac{2K}{1 + K}.$$

Unter Verwendung von  $K \approx 7.5$  erhalten wir

$$\xi \approx \frac{2 \times 7.5}{1 + 7.5} = \frac{15}{8.5} \approx 1.76.$$

Damit

$$[A]_{\text{eq}} = 2.0 - \xi \approx 0.24 \text{ mol L}^{-1}, \quad [B]_{\text{eq}} = \xi \approx 1.76 \text{ mol L}^{-1}.$$

(c) *Lösung:* Qualitativ verschiebt sich das Gleichgewicht bei Temperaturerhöhung wie folgt:

- Falls  $\Delta H^\circ > 0$  (endotherme Reaktion): Mit steigendem  $T$  wird  $K$  größer (nach  $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} > 0$ ), Verschiebung nach rechts (Produktseite).

- Falls  $\Delta H^\circ < 0$  (exotherme Reaktion): Mit steigendem  $T$  wird  $K$  kleiner, Verschiebung nach links (Ausgangsseite).

Die van't Hoff-Gleichung

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

liefert die Richtung der Verschiebung abhängig vom Vorzeichen von  $\Delta H^\circ$ .

(d) *Lösung:* Der Zusammenhang zwischen der Gleichgewichtskonstante  $K$  und der Konzentrationslage bei Temperaturänderung folgt aus der Gleichung

$$K(T) = \frac{a_B}{a_A}.$$

Bei idealen Reaktanten gilt  $a_i \approx c_i$  (bzw. Aktivität  $a_i \approx y_i$  in Gasgemischen). Eine Änderung der Temperaturexklusion ( $T$ ) verändert  $K$  gemäß der van't Hoff-Gleichung. Die Gleichgewichtskonzentrationen  $[A]_{\text{eq}}$  und  $[B]_{\text{eq}}$  passen sich so an, dass das Verhältnis der Konzentrationen dem neuen  $K(T)$  entspricht, während die Gesamtmasse (bei konstanter Gesamtmenge) erhalten bleibt. Insgesamt verschiebt sich das Gleichgewicht in Richtung derjenigen Spezies, deren Freie Energie bei der neuen Temperatur stärker begünstigt wird.

**Aufgabe 2.**

(a) *Lösung:* Für die Massenbilanz

$$z_A = f_\alpha x_A^\alpha + (1 - f_\alpha) x_A^\beta, \quad z_B = f_\alpha x_B^\alpha + (1 - f_\alpha) x_B^\beta,$$

mit

$$x^\alpha = (0.70, 0.30), \quad x^\beta = (0.20, 0.80), \quad z = (0.50, 0.50),$$

setzen wir ein:

$$0.50 = f_\alpha(0.70) + (1 - f_\alpha)(0.20) = 0.20 + 0.50f_\alpha,$$

also  $0.30 = 0.50f_\alpha$  und damit

$$f_\alpha = 0.60, \quad f_\beta = 1 - f_\alpha = 0.40.$$

Die Berechnung für  $z_B$  liefert konsistent das gleiche Ergebnis.

(b) *Lösung:* Gesamtmenge  $N_{\text{tot}} = 10.0$  mol.

$$n_\alpha = f_\alpha N_{\text{tot}} = 0.60 \times 10.0 = 6.0 \text{ mol}, \quad n_\beta = (1 - f_\alpha) N_{\text{tot}} = 0.40 \times 10.0 = 4.0 \text{ mol}.$$

(c) *Lösung:* Die Stoffmengen der Komponenten in jeder Phase:

$$n_A^\alpha = n_\alpha x_A^\alpha = 6.0 \times 0.70 = 4.20 \text{ mol}, \quad n_B^\alpha = n_\alpha x_B^\alpha = 6.0 \times 0.30 = 1.80 \text{ mol},$$

$$n_A^\beta = n_\beta x_A^\beta = 4.0 \times 0.20 = 0.80 \text{ mol}, \quad n_B^\beta = n_\beta x_B^\beta = 4.0 \times 0.80 = 3.20 \text{ mol}.$$

(d) *Lösung:* Eine dritte Phase könnte sich bilden, wenn der gegebene Gesamtzustand außerhalb des Zwei-Phasen-Bereiches liegt (z. B. bei bestimmten Temperaturen/Komponentenverhältnissen innerhalb eines dreiphasigen Gleichgewichts, z. B.  $\alpha + \beta + \gamma$ ). Hinweise darauf sind das Auftreten von zusätzlichen Gleichgewichtspunkten (tie lines/Tie-Diagramme), Unvereinbarkeit der Gesamtzusammensetzung mit den bekannten Zwillingsphasenlinien sowie ein Absenken der Freien Energie durch Bildung einer dritten Phase. In praktischen Systemen kann dies auftreten, wenn das System in einen Bereich mit dreiphasigem Gleichgewicht (z. B. ++ ) verschoben wird oder if there exist weitere stabile Phasen.

**Aufgabe 3.**

(a) *Lösung:* Gegeben ist  $\Delta G_{298}^{\circ} = -20 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G^{\circ}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{-20000}{(8.314)(298)}\right) = \exp\left(\frac{20000}{2477.172}\right) = \exp(8.07) \approx 3.2 \times 10^3.$$

(b) *Lösung:* Mit  $[A]_0 = 2.0 \text{ mol L}^{-1}$  und  $[B]_0 = 0$  gilt

$$[A] = 2 - \xi, \quad [B] = \xi, \quad K = \frac{[B]}{[A]} = \frac{\xi}{2 - \xi}.$$

Daraus folgt  $\xi = \frac{2K}{1 + K}$ . Mit  $K \approx 3.2 \times 10^3$  ergibt sich

$$\xi \approx \frac{2 \times 3.2 \times 10^3}{1 + 3.2 \times 10^3} \approx \frac{6.4 \times 10^3}{3.2 \times 10^3 + 1} \approx 2.0.$$

Daraus folgt

$$[A]_{\text{eq}} \approx 2 - \xi \approx 0, \quad [B]_{\text{eq}} \approx \xi \approx 2.0 \text{ mol L}^{-1}.$$

Genauere Werte mit der obigen Zahl von  $K$  ergeben

$$[A]_{\text{eq}} \approx \frac{2}{1 + K} \approx \frac{2}{3201} \approx 6.3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}, \quad [B]_{\text{eq}} \approx \frac{2K}{1 + K} \approx \frac{2 \times 3200}{3201} \approx 1.999 \text{ mol L}^{-1}.$$

(c) *Lösung:* Qualitativ verhält sich das Gleichgewicht bei Erhöhung der Temperatur analog zu Teil (c) von Aufgabe 1, d. h. abhängig von  $\Delta H$  (bzw.  $\Delta G^{\circ}$ ): bei endothermer Reaktion verschiebt sich das Gleichgewicht nach rechts, bei exothermer Reaktion nach links, soweit sich das Vorzeichen von  $\Delta H^{\circ}$  nicht ändert.

(d) *Lösung:* Die van't Hoff-Gleichung

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^{\circ}}{RT^2}$$

verknüpft die Temperaturabhängigkeit von  $K$  mit der Reaktionsenthalpie. Ist  $\Delta H^{\circ} > 0$  so steigt  $K$  mit  $T$  (endotherme Reaktion), ist  $\Delta H^{\circ} < 0$  so fällt  $K$  mit  $T$  (exotherme Reaktion). Diese Beziehung gilt als Näherung, wenn  $\Delta H^{\circ}$  als konstanter Wert angenommen wird.

**Aufgabe 4.**

(a) *Lösung:* Für eine ideale Gasmischung gilt

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln y_i,$$

also für die beiden Komponenten

$$\mu_A = \mu_A^\circ(T) + RT \ln y_A, \quad \mu_B = \mu_B^\circ(T) + RT \ln y_B.$$

(b) *Lösung:* Gegeben  $T = 298$  K,  $y_A = 0.65$ ,  $y_B = 0.35$ . Es gilt

$$\Delta\mu_A = \mu_A - \mu_A^\circ(T) = RT \ln y_A = RT \ln 0.65, \quad \Delta\mu_B = \mu_B - \mu_B^\circ(T) = RT \ln y_B = RT \ln 0.35.$$

Mit  $R = 8.314$  J mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> und  $T = 298$  K ergibt sich

$$\Delta\mu_A = (8.314)(298) \ln 0.65 \approx 2.477 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} \times (-0.431) \approx -1.07 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1},$$

$$\Delta\mu_B = (8.314)(298) \ln 0.35 \approx 2.477 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} \times (-1.050) \approx -2.60 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}.$$

(c) *Lösung:* Betrachten wir eine Reaktion  $A \rightleftharpoons B$  in dieser Mischung. Mit

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q, \quad Q = \frac{a_B}{a_A} \approx \frac{y_B}{y_A},$$

und  $[\Delta G^\circ < 0]$  (d.h. Reaktion bevorzugt B) gilt: Ist  $Q < K$ , läuft die Reaktion spontan in Richtung B (Verschiebung nach rechts); ist  $Q > K$ , läuft sie in Richtung A (Verschiebung nach links). In der Praxis bedeutet dies: bei gegebenem  $K$  und aktuellem Mischungsverhältnis verschiebt sich das Gleichgewicht so lange, bis  $Q = K$ .

(d) *Lösung:* Praktisch nutzbar ist die relationsbasierte Beschreibung von Gleichgewichtszuständen in mehrkomponentigen Gasgemischen, da sie erlaubt, mit wenigen Parametern (Molefraktionen, Temperaturen) das Gleichgewicht abzuschätzen. Solche Beschreibungen erleichtern die Simulation von Verbrennung, Trennprozessen und chemischen Reaktoren, da man damit das Gleichgewicht unter unterschiedlichen Bedingungen schnell evaluieren kann.